

10. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1968, 4, 3.
11. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3.
12. Э. В. Конев, С. С. Хлевной. ФГВ, 1966, 2, 3.
13. В. В. Александрофф, Н. С. Буфетов и др. ФГВ, 1973, 9, 1.
14. Т. В. Роде. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. Изд. АН СССР, 1962.
15. В. Мапиев, Д. Џ. Аргес, Р. С. Саргоп. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 9.

УДК 536.46 : 546.46

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ МАГНИЕВЫХ ПОРОШКОВ.

I. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик,
В. П. Фурсов, В. И. Шевцов

(Москва)

Применение порошкообразных металлов в качестве высокоэнергетических добавок к твердым ракетным топливам поставило вопрос об образовании и эволюции конденсированных продуктов горения металлических частиц в условиях ракетного двигателя.

Проведенные исследования показали, что образование конденсированных продуктов горения металлических частиц может происходить либо при конденсации газообразных продуктов горения металла, либо в результате гетерогенной реакции металла с окислителем на поверхности окисла или металлической частицы. Жидкие капельки окисла могут в дальнейшем сливаться или дробиться при течении продуктов горения топлива по камере и соплу ракетного двигателя [1, 2]. Отставание конденсированных частиц от газового потока в сопле по скорости и температуре приводит к так называемым двухфазным потерям удельного импульса, причем их величина существенно зависит от размеров частиц конденсированной фазы [3].

Дисперсность частиц исследовалась в основном для конденсированных продуктов, отобранных за срезом сопла ракетного двигателя, что не позволило изучить механизм процесса образования и эволюции конденсированных окислов металлов. Основная трудность заключается в том, что исследовались частицы окислов металла, которые могли принимать участие в нескольких процессах, таких как конденсация и коагуляция в зоне горения частицы металла, коагуляция при течении продуктов горения по камере и соплу, дробление в сопле, каждый из которых еще недостаточно изучен.

В настоящей работе сделана попытка получить конденсированные продукты, образующиеся непосредственно в зоне горения металлической частицы, исключив возможность дальнейшей их эволюции. Это достигалось сжиганием металла в условиях, когда температура газа, в котором будут находиться продукты окисления металла, не будет превышать их температуры плавления.

Такие температурные условия легко реализуются при горении магния, который и был выбран в качестве объекта исследования. Целью настоящей работы является изучение влияния давления среды на дисперсность конденсированных продуктов горения магния.

В качестве модельного топлива использовалась смесь, содержащая 10% магния и 90% пироксилина. Магний брался в виде порошка, состоящего из частиц сферической формы со средним размером $d_{30} =$

= 11,6 мк. Расчетная температура горения такой смеси не превышает температуру плавления окиси магния в широком диапазоне давлений (рис. 1).

Таблетка топлива сжигалась в модельном двигателе без соплового блока. Для поддержания необходимого рабочего давления двигатель помещался в бомбу постоянного давления. В целях теплоизоляции камера двигателя была изготовлена из кварцевого цилиндра, длина которого выбиралась такой, чтобы время пребывания продуктов сгорания в нем было достаточным для полного сгорания частиц металла (9 и 45 мс при давлении 1 и 100 атм соответственно). Стенки и дно бомбы были футированы стеклянным сосудом, который легко вынимался.

Продукты горения магния после сгорания топлива осаждались в течение двух часов на дно и стенки сосуда, осевшие частицы подвергались дисперсному анализу. Конденсированные продукты горения магния в каждом опыте разделялись седиментационным способом на две фракции: крупные (фракция К — более 2—3 мк) и мелкие (фракция М — менее 2—3 мк). Каждая фракция взвешивалась на аналитических весах.

Частицы мелкой фракции фотографировались с помощью электронного микроскопа BS-242 и обмерялись при общем увеличении 20 000^х. Шаг измерения составлял 0,05 мк. Частицы крупной фракции обмерялись с шагом 1 мк с использованием оптического микроскопа МБИ-6 при увеличении 1000^х. Гистограммы распределений частиц по размерам строились отдельно для фракций М и К с шагом 0,05 и 1,0 мк соответственно. По результатам обмера вычислялся средний размер частиц по формуле

$$d_{30} = \sqrt[3]{\frac{n_i d_i^3}{\sum n_i}},$$

где n_i — число частиц в i -м шаге; d_i — правая граница i -го шага.

Фотографии мелкой фракции продуктов горения магния, сделанные с помощью электронного микроскопа, представлены на рис. 2. Следует отметить, что в основном частицы окиси магния имеют вид кристаллических образований кубической формы. Такие кристаллы могут быть либо продуктами гомогенной конденсации непосредственно в твердую фазу, либо продуктами кристаллизации жидких капель окиси магния. Предпочтение, по-видимому, следует отдать первому механизму, поскольку, во-первых, образование правильных кристаллов при затвердевании жидких капель в литературе не отмечалось, во-вторых, температурные условия в экспериментах ($T_k < T_{пл. ок.}$) способствуют процессу гомогенной конденсации непосредственно в твердую фазу.

С ростом давления в опытах, начиная с 20 атм, в продуктах горения среди кубов встречаются отдельные сферические частицы и при давлении 110 атм их количество достигает 20—30%. Этот факт позволяет сделать

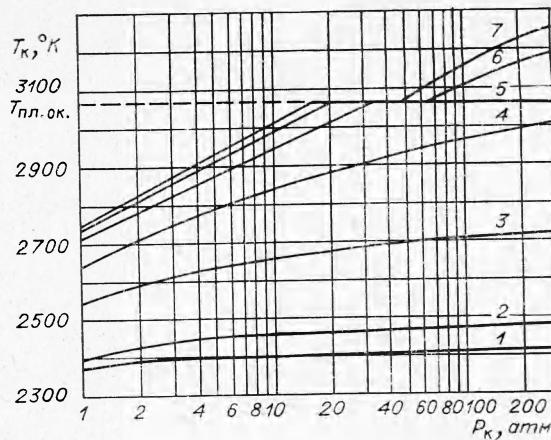


Рис. 1. Зависимости температуры горения от давления для составов $M +$ пироксилин (результаты термодинамических расчетов).

$M, \%$: 1 — 0,1, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 15, 6 — 20, 7 — 25.

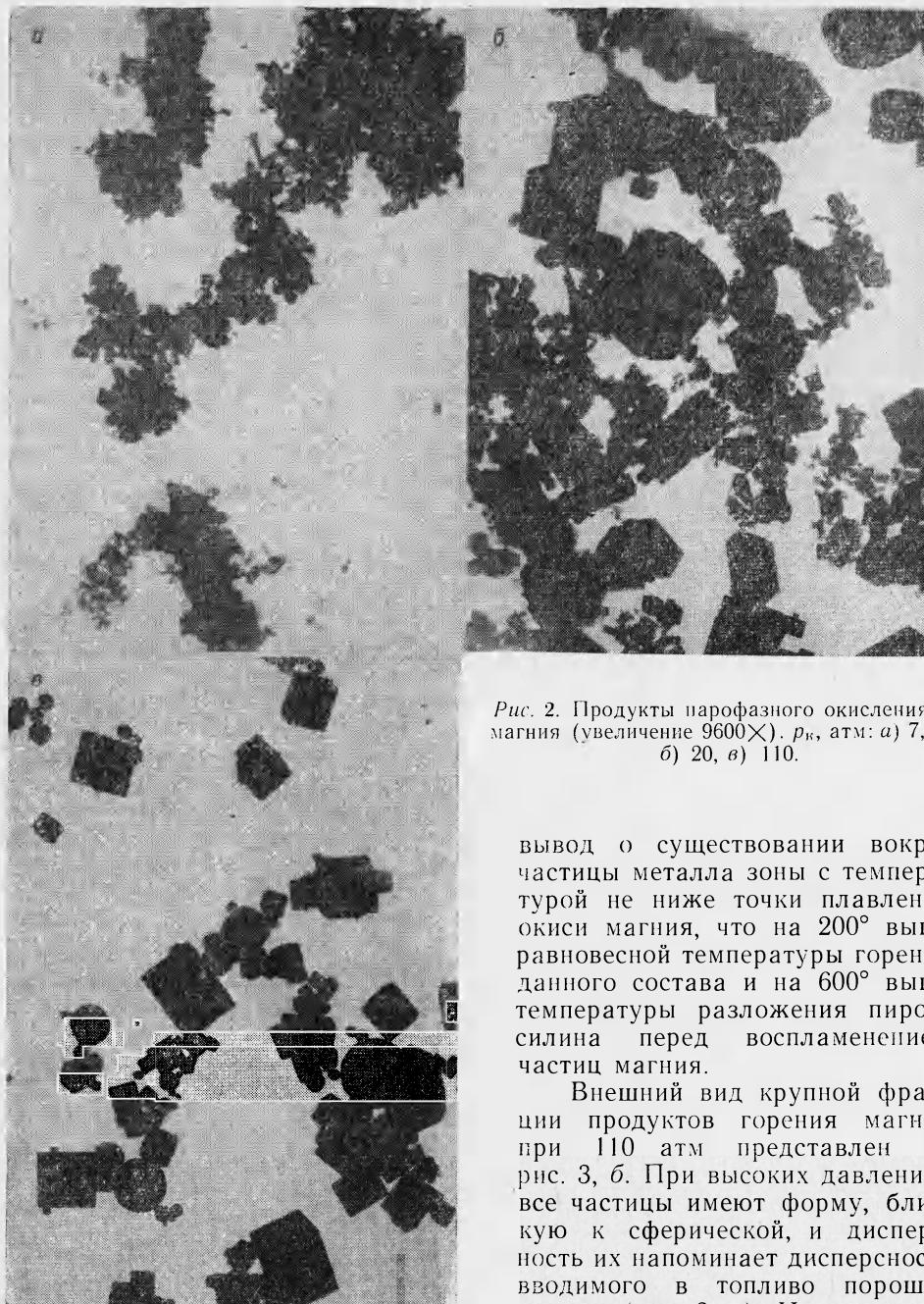


Рис. 2. Продукты парофазного окисления магния (увеличение 9600 \times). p_K , атм: а) 7, б) 20, в) 110.

вывод о существовании вокруг частицы металла зоны с температурой не ниже точки плавления оксида магния, что на 200° выше равновесной температуры горения данного состава и на 600° выше температуры разложения пироксилина перед воспламенением частиц магния.

Внешний вид крупной фракции продуктов горения магния при 110 атм представлен на рис. 3, б. При высоких давлениях все частицы имеют форму, близкую к сферической, и дисперсность их напоминает дисперсность вводимого в топливо порошка магния (рис. 3, а). Исследование крупных частиц под электронным микроскопом позволило на основа-

нии картины разрушения частиц плотным пучком электронов установить, что такие частицы представляют собой полые сферические оболочки.

Фотографии картины разрушения частицы фракции К в процессе ее облучения даны на рис. 4. В начале облучения наблюдается появление сквозных отверстий и по мере улетучивания вещества остается как бы каркас из нитей и кристаллов. Сплошные частицы при таком облучении постепенно исчезают, уменьшаясь в размерах. Поры внутри частиц

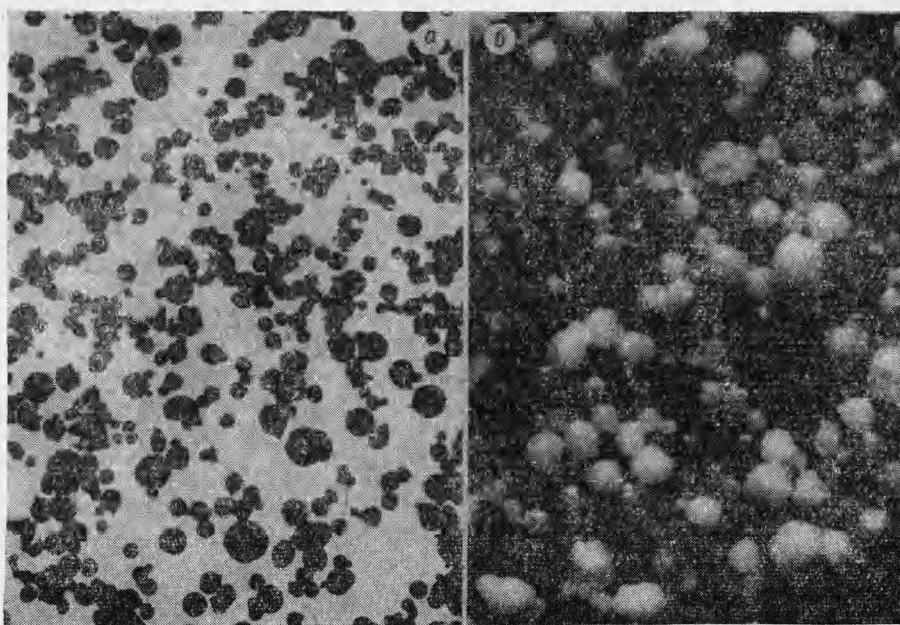


Рис. 3. Исходный порошок магния (а) и продукты его горения (б) при $p_K=110$ атм (увеличение 290 \times).

обнаруживались, как правило, при облучении любой, произвольно выбранной частицы. Это дает основания полагать, что частицы крупной фракции полые.

В опытах при давлениях 1 и 7 атм крупная фракция конденсированных продуктов горения — это бесформенные образования, состоящие из слипшихся полых сфер с размерами, близкими к размерам исходного магния (рис. 5, а, б). При облучении ультразвуком взвеси частиц крупной фракции в воде эти образования рассыпались на множество чешуек (рис. 5, в), что подтверждает их полую структуру. Наличие в конденсированных продуктах горения магния бесформенных образований из слипшихся полых сферических оболочек свидетельствует о возможности агломерации частиц магния. Частицы магния при агломерации несливались в более крупные образования, что подтверждается структурой агломератов. Возможность горения конгломератов частиц Mg без слияния их в одну каплю подтверждается, также результатами работы [4].

При давлениях 20 атм и выше присутствие агломератов среди продуктов горения магния не наблюдалось.

p_K , атм	Фракция М				Фракция К	
	кубы		сфера		d_{30} , мк	массовая доля, %
	количество, %	d_{30} , мк	количество, %	d_{30} , мк		
19	99,5	0,36	0,5	1,6	4,6	19
19	97,0	0,43	3,0	1,2	5,4	12
42	94,0	0,43	6,0	0,79	7,8	13
43	93,0	0,45	7,0	0,77	8,0	13
83	76,0	0,50	24,0	0,44	9,3	16
85	79,0	0,62	21,0	0,50	9,0	19
110	89,0	0,59	11,0	0,50	10,4	17
110	71,0	0,58	29,0	0,45	10,4	23

Примечание. Исходный магний с $d_{30}=11,6$ мк.



Рис. 4. Картина разрушения крупной частицы оксида магния в пучке электронов (увеличение 3700 \times).
а) до облучения; б) в процессе облучения;
в) в конце облучения.

Результаты обсчета гистограмм распределений кубов и сфер частиц крупных фракций, а также доля кубов по количеству и массовая доля частиц фракции К представлены в таблице. Следует отметить, что массовая доля частиц крупной фракции для всех опытов в среднем составляет менее 20%.

Картина изменения дисперсности частиц с давлением представлена на рис. 6. С уменьшением давления размах фракций увеличивается, а средние размеры частиц уменьшаются.

Крупная фракция при высоких давлениях резко отодвинута от мелкой и полное распределение всех продуктов горения выражается бимодальной кривой с правой модой, идентичной кривой распределения исходного порошка магния. С понижением давления частицы крупной фракции, уменьшаясь в размерах, соединяются с мелкой фракцией.

Принимая во внимание структуру частиц фракции К и совпадение их дисперсности с дисперсностью исходного порошка магния, можно сделать вывод о механизме образования этих частиц. Крупные частицы образовались либо в результате гетерогенного окисления частицы металла, либо еще и за счет частичной конденсации оксида магния на поверхности частицы металла при ее горении. Уменьшение размеров частиц фракции К при понижении давления связано, по-видимому, с дроблением капель магния при горении [5, 6].



Рис. 5. Структура агломератов (увеличение $610\times$).

а) в отраженном свете; б) в проходящем свете; в) после облучения ультразвуком.

На рис. 7 представлены зависимости средних размеров частиц кубической и сферической формы от давления. Единственной причиной возрастания размеров кубов с давлением является, по-видимому, уменьшение количества зародышей в процессе гомогенной конденсации. Поскольку при высоких давлениях частицы сферической формы почти не отличаются по дисперсности от кубов, можно заключить, что сферические частицы фракции М также являются продуктами гомогенной конденсации и не коагулируют в зоне горения. Некоторое увеличение размеров сферических ча-

стиц при малых давлениях можно объяснить как коагуляцией, так и за-
сорением фракции М частицами фракции К. Более подробно разобрать-
ся в механизме образования сфер при малых давлениях не позволило
их малое количество в продуктах горения $0,5\div 7\%$ от количества кубов.

Сформулируем основные результаты работы.

1. Основным продуктом горения магния являются продукты паро-
фазного окисления и гомогенной конденсации, составляющие около
80% массы всей конденсированной фазы.

2. Размеры частиц продуктов гомогенной конденсации возрастают
с ростом давления за счет уменьшения количества зародышей при
конденсации.

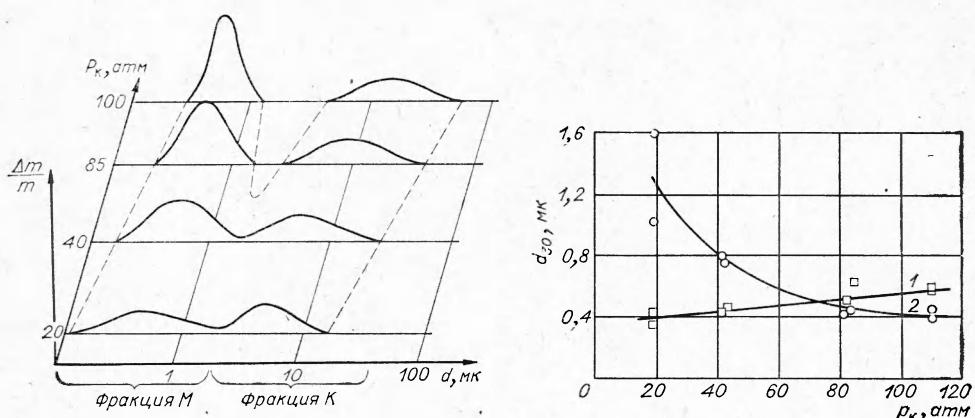


Рис. 6. Качественная картина изменения дисперсности продуктов горения магния от давления.

Рис. 7. Зависимости средних размеров частиц фракции М от давления.
1 — кубы; 2 — сферы.

3. Температура в зоне горения магния на 200° выше равновесной температуры горения состава и на 600° выше температуры окислительной среды перед началом горения частиц магния.

4. Крупные частицы окиси магния — это полые сферы, образовавшиеся либо в результате гетерогенного окисления магния, либо за счет частичной конденсации продуктов парофазного окисления на поверхности горящей частицы.

5. Частицы магния при горении в составе агломератов не сливаются в одну каплю.

Поступила в редакцию
24/XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Риген, Томпсон, Хоглан. РТК, 1971, 4, 233.
2. Д. Г. Эллиот, Д. И. Черни, Е. Вайнберг. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы. 1965, вып. 11/40, 1965, стр. 3.
3. Карлсон, Хоглан. РТК, 1964, 11, 104.
4. Е. С. Озеров, И. И. Скворцов. ФГВ, 1971, 7, 2.
5. А. Мачек, Р. Фридман, Дж. Сэмпл. В сб. «Гетерогенное горение». М., «Мир», 1967.
6. В. М. Фейсел, К. А. Папп и др. В сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., ИЛ, 1963.

УДК 536.46

ОБ ИЗМЕНЕНИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ В ДВУХФАЗНОМ ПОТОКЕ ПРИ ГОРЕНИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

З. В. Кирсанова
(Москва)

Горение смесевого твердого топлива приводит к образованию газового потока, содержащего конденсированные частицы [1, 2]. Характеристикой такого двухфазного потока является функция распределения Φ